

P21591.P04

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant :T. MATSUMOTO

Serial No. :Not Yet Assigned

Filed. :Concurrently Herewith

For :POROUS SINTERED BODY OF CALCIUM PHOSPHATE-BASED CERAMIC  
AND METHOD FOR PRODUCING SAME

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 2000-373600, filed December 7, 2000. As required by 37 C.F.R. 1.55, a certified copy of the Japanese application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,  
T. MATSUMOTO

*Leshe H. Bernstein* Reg. No. 33,329  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027

December 6, 2001  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1941 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191



#3  
④  
3/19/02

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO  
10/005673  
12/07/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-373600

出 願 人

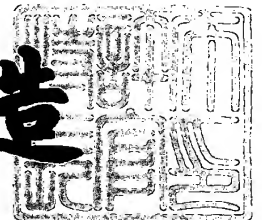
Applicant(s):

旭光学工業株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094575

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP00966

【提出日】 平成12年12月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/447  
A61L 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社内

【氏名】 松本 智勇

【特許出願人】

【識別番号】 000000527

【住所又は居所】 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

【氏名又は名称】 旭光学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【フリガナ】 効伶 キツマ

【氏名又は名称】 高石 橋馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006367

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気孔率が80%以上であることを特徴とする多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体において、平均気孔径が5～1500  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体において、Ca/Pの重量比が1.6～1.7であることを特徴とする多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体において、前記リン酸カルシウム系セラミックスがハイドロキシアパタイトであることを特徴とする多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体。

【請求項 5】 気孔率が80%以上の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を製造する方法であって、(1) リン酸カルシウム系セラミックス粉体と、水溶性高分子化合物と、非イオン系界面活性剤とを含有するスラリーを作製し、(2) 前記スラリーを強く攪拌することにより起泡させ、(3) ゲル化させ、(4) 乾燥後に焼結することを特徴とする多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体は平均粒径が100 nm以下のリン酸カルシウム系セラミックスの一次粒子からなる平均粒径0.5～80  $\mu\text{m}$ の二次粒子であることを特徴とする方法。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 に記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記水溶性高分子化合物はセルロース誘導体であることを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項5～7のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記非イオン系界面活性剤として脂肪酸アルカノールアミド系界面活性剤を使用することを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項5～8のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体100重量部に対して、前記水溶性高分子化合物1～10重量部、及び前記非イオン系界面活性剤1～10重量部を配合することを特徴とする方法。

【請求項10】 請求項5～9のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記スラリー中における前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体+前記水溶性高分子化合物+前記非イオン系界面活性剤の合計濃度は20～50重量%であることを特徴とする方法。

【請求項11】 請求項5～10のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記スラリーの攪拌を50W/L以上の攪拌力により行うことを特徴とする方法。

【請求項12】 請求項5～11のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記スラリーの攪拌起泡処理中の温度を5～20℃に保持することを特徴とする方法。

【請求項13】 請求項5～12のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記非イオン系界面活性剤が金属イオン及び硫酸基のいずれも含有しないことを特徴とする方法。

【請求項14】 請求項5～13のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記スラリーにガスを吹き込みながら強く攪拌することを特徴とする方法。

【請求項15】 請求項5～14のいずれかに記載の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法において、前記リン酸カルシウム系セラミックスがハイドロキシアパタイトであることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、細胞及び生体組織の培養に用いる担体や、骨補填用等に好適な生体親和性を有する人工生体材料のみならず、優れた機械的強度及び切削性を有するために液体クロマトグラフィー用充填剤、触媒担体、各種の電気・電子材料、原子炉材料、セラミック発熱体等にも有用な多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体、及びその製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

ハイドロキシアパタイト等のリン酸カルシウム系セラミックスは生体適合性に優れ、細胞及び生体組織の培養に用いる担体や、人工歯根や骨補強材等の生体材料として利用されている。機械的強度の観点からは、リン酸カルシウム系セラミックスは緻密な程よいが、生体親和性の観点からは多孔質なほど、すなわち気孔率が高いほど良い。このため、従来から多孔質リン酸カルシウム系セラミックスを製造する方法として、発泡剤添加法、熱分解性樹脂ビーズ添加法、スポンジ樹脂含浸法、水溶性高分子ゲル化法等の種々の方法が提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

発泡剤添加法は、例えばハイドロキシアパタイトのスラリーに過酸化水素水等の発泡剤を加え、発泡させて多孔質化する方法であるが、気孔率に限界があり、また製品ロット毎に均一な気孔径及び気孔率に制御するのが困難であるという問題がある。熱分解性樹脂ビーズ添加法は、例えばハイドロキシアパタイトのスラリーに熱分解性樹脂ビーズを添加・混合し、成形した後、加熱により樹脂を焼失させ、多孔質化させる方法である。しかしながら、乾燥の際に樹脂ビーズは収縮しないため、成形体に歪みやクラックが発生するという問題がある他、多量に樹脂ビーズを使用するため、焼成に時間がかかり、さらに多量の炭酸ガスを発生するという問題がある。その上、得られる多孔質セラミックスの気孔率はせいぜい50%程度である。さらにスポンジ樹脂含浸法は、多孔質セラミックスの製造方法として広く使用されているものであるが、気孔率はスポンジの気孔率により規定されるので、せいぜい75%程度であり、所望の微細な気孔を有する多孔質リン酸カルシウム系セラミックスを得ることはできない。

## 【 0 0 0 4 】

これらの方法に対して、水溶性高分子ゲル化法は、セラミックスと水溶性高分子化合物とのスラリーを攪拌することにより起泡させ、起泡したスラリーを加熱することによりゲル化させ、気泡を保持した状態で乾燥する方法である（特許3058174号）。特許3058174号の方法により得られた多孔質セラミックスは、気泡に由来する孔径20～2000  $\mu\text{m}$ の球形のマクロポアと、セラミックス原料一次粒子の凝集体からなる球状二次粒子粉体の間隙によって形成される3次元連通孔とを有する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、多孔質リン酸カルシウム系セラミックスに対する生体親和性の要求レベルが上昇するにつれて、特許3058174号の方法により得られる多孔質リン酸カルシウム系セラミックスよりもさらに高気孔率の多孔質リン酸カルシウム系セラミックスが要求されるようになってきた。

#### 【0006】

従って本発明の目的は、従来技術では得られない高気孔率の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体及びその製造方法を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、リン酸カルシウム系セラミックス粉体と水溶性高分子化合物とを含有するスラリーに非イオン系界面活性剤を添加し、強く攪拌することにより、従来では得られない程の高気孔率の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を得られることを発見し、本発明を完成した。

#### 【0008】

すなわち、本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体は、気孔率が80%以上であることを特徴とする。

#### 【0009】

本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の平均気孔径は好ましくは5～1500  $\mu\text{m}$ である。また多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の

Ca/Pの重量比は1.6 ~1.7 であるのが好ましい。このような多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の好ましい一例は多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体である。

## 【0010】

気孔率が80%以上の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を製造する本発明の方法は、(1) リン酸カルシウム系セラミックス粉体と、水溶性高分子化合物と、非イオン系界面活性剤とを含有するスラリーを作製し、(2) 前記スラリーを強く攪拌することにより起泡させ、(3) ゲル化させ、(4) 乾燥後に焼結することを特徴とする。

## 【0011】

前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体は平均粒径が100 nm以下のリン酸カルシウム系セラミックスの一次粒子からなる平均粒径0.5 ~80  $\mu$ mの二次粒子であるのが好ましい。また前記水溶性高分子化合物はメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体であるのが好ましい。さらに前記非イオン系界面活性剤は脂肪酸アルカノールアミド系界面活性剤であるのが好ましい。

## 【0012】

前記スラリーの組成は、前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体100 重量部に対して、前記水溶性高分子化合物は1~10重量部であり、前記非イオン系界面活性剤は1~10重量部であるのが好ましい。また前記スラリー中における前記リン酸カルシウム系セラミックス粉体+前記水溶性高分子化合物+前記非イオン系界面活性剤の合計濃度は20~50重量%であるのが好ましい。

## 【0013】

前記スラリーの攪拌は50W/L以上の攪拌力により行うのが好ましい。また攪拌中のスラリーに空気や、窒素、アルゴン等の不活性ガスを注入するのが好ましい。前記スラリーの攪拌起泡処理中の温度は5~20℃に保持するのが好ましい。さらに前記非イオン系界面活性剤は金属イオン及び硫酸基のいずれも含有しないのが好ましい。

## 【0014】



このような特徴を有する本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の製造方法は、特に多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を製造する場合に好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明の実施の形態】

## [1] 多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体

## (1) 組成

リン酸カルシウム系セラミックス焼結体のCa/Pの重量比は1.6 ～1.7 であるのが好ましい。Ca/Pの重量比が1.6 未満であると磷酸三カルシウム  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  との混在相となり、また1.7 超であると酸化カルシウム (CaO) との混在相となる。本発明を適用する多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の好ましい例は多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2]$  である。

## 【 0 0 1 6 】

## (2) 気孔率

本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体は80%以上の気孔率を有することを特徴とする。このように高い気孔率は後述する方法により初めて実現したものである。80%以上と高い気孔率を有するために、本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体は著しく高い生体親和性を有する。気孔率の上限については、実用的観点から95%程度が好ましい。95%超の気孔率を有する多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体は機械的強度が不十分なために加工性やハンドリング性に劣る。

## 【 0 0 1 7 】

多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体の平均気孔径は好ましくは5 ～1500  $\mu\text{m}$  である。平均気孔径を5  $\mu\text{m}$  未満にすると、細胞又は血管の侵入形成が困難となり、また1500  $\mu\text{m}$  超では安定した機械的強度を得るのが困難であり、製品ロット毎に加工性やハンドリング性の変動幅が大きくなりすぎる。多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体中の気孔径は均一であるのが好ましいので、大部分 (80%以上) の気孔は50～500  $\mu\text{m}$  の範囲内に入っているのが好ましい。

【0018】

## [2] 製造方法

本発明の製造方法を多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体の場合を例にとって、以下詳細に説明するが、本発明は他のリン酸カルシウム系セラミックス焼結体にも適用することができる。

【0019】

## (1) スラリーの調製

ハイドロキシアパタイト粉体、水溶性高分子化合物及び非イオン系界面活性剤を含有するスラリーを調製する。

【0020】

## (a) ハイドロキシアパタイト粉体

ハイドロキシアパタイト粉体は平均粒径が100 nm以下の一次粒子からなる平均粒径0.5 ~80  $\mu$ mの二次粒子であるのが好ましい。スラリーの攪拌性及び多孔質ハイドロキシアパタイトグリーンブロックの成形性を向上させるために、ハイドロキシアパタイト粉体は球状粒子であるのが好ましい。

【0021】

ハイドロキシアパタイト粉体は、強い攪拌に耐える粉体強度を得るために、仮焼処理を施すのが好ましい。仮焼処理は、粉体を700 ~850 °Cの温度で4 ~10時間熱処理することからなる。仮焼温度が700 °C未満であるとハイドロキシアパタイト粉体の強度の十分な向上は達成できず、また850 °C超であると焼結が始まるので、粒成長が起こるのみならず、仮焼後の粉砕が必要になる。

【0022】

## (b) 水溶性高分子化合物

本発明に使用し得る水溶性高分子化合物は、その水溶性又は水分散液に対して加熱等の手段を施すことによりゲル化するようなものである。ここで、水溶性又は水分散液は、水溶液、コロイド溶液、エマルジョン及び懸濁液のいずれも包括する。このような水溶性高分子化合物として、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カードラン等の多糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等

の合成重合体等が挙げられ、中でもメチルセルロースが好ましい。またポリビニルアルコールの場合、硼酸あるいは硼砂を添加することによりゲル化させることができる。

## 【 0 0 2 3 】

## (c) 非イオン系界面活性剤

強い攪拌により微細な気泡を多数形成させるとともに、ゲル化のための加熱工程で気泡を消失させない性質を有する界面活性剤として、非イオン系界面活性剤を使用する。また本発明の多孔質ハイドロキシアパタイトは生体材料として体内で半永久的に使用されるため、添加する非イオン系界面活性剤は焼結により完全に焼失するのみならず、焼結後も残存するナトリウム等の金属イオンや、硫酸基を含有しないものが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

このような非イオン系界面活性剤として、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボキシレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル）等が挙げられる。中でも、ハイドロキシアパタイトの存在下での起泡性の観点から、脂肪酸アルカノールアミド系界面活性剤（例えばN,N-ジメチルドデシルアミノオキサイド）が好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

## (d) 配合比及び濃度

スラリー中において、ハイドロキシアパタイト粉体を100重量部として、水溶性高分子化合物を1～10重量部とし、非イオン系界面活性剤を1～10重量部とするのが好ましい。ハイドロキシアパタイト粉体の添加量が少なすぎると、乾燥に時間がかかりすぎ、また多すぎるとスラリーの粘度が高すぎ、起泡が困難である。また水溶性高分子化合物の添加量が1重量部未満であると、ゲル化が困難であり、また10重量部超であるとスラリーの粘度が高すぎ、起泡が困難である。水溶性高分子化合物のより好ましい添加量は1～5重量部である。さらに非イオン系界面活性剤の添加量が1重量部未満であると、起泡が困難であり、また10重量部超にしてもそれに見合う効果の向上が得られない。非イオン系界面活性剤のより好

ましい添加量は1～5重量部である。

【0026】

スラリー中におけるハイドロキシアパタイト粉体+水溶性高分子化合物+非イオン系界面活性剤の合計濃度は20～50重量%であるのが好ましい。これらの成分の合計濃度が20重量%未満であると、ゲル化した後の乾燥に時間がかかりすぎ、また乾燥後にゲルがつぶれて多孔質形状を維持できない。一方、合計濃度が50重量%超であるとスラリーの粘度が高すぎ、攪拌起泡が困難である。より好ましい合計濃度は25～40重量%である。

【0027】

(2) 起泡

上記組成のスラリーを強く攪拌すると、スラリーは空気を巻き込み発泡する。攪拌力は50W/L以上であるのが好ましい。攪拌力が50W/L未満であると、起泡が不十分であり、所望の気孔率を有する多孔質ハイドロキシアパタイトが得られない。なお攪拌力は、 $[\text{攪拌機の最大出力 (W)} / \text{水溶液の量 (L)}] \times (\text{実際の回転数} / \text{最大回転数})$ により求めることができる。攪拌機の出力はスラリーの粘度が高くなると回転数を保つために増大するが、高気孔率に起泡させる本発明の場合、スラリー粘度は仕込み時の粘度から実質的に変化しない。従って、粘度の影響は実質的に無視できる。

【0028】

このような攪拌力が得られる装置としては、インペラー式ホモジナイザーが挙げられる。インペラー式ホモジナイザーは本来起泡が起こらないように設計されているが、攪拌条件を50W/L以上とすることにより、著しい起泡が可能になる。また攪拌羽根をディスク状にするとともに、ディスクの外周に鋸刃上の凹凸を設け、さらに攪拌容器の内壁に邪魔板を設けた構造の攪拌装置を使用するのが好ましい。このような構造を有するインペラー式ホモジナイザーは、例えばエスエムテー（株）製のPH91, PA92, HF93, FH94P, PD96, HM10等である。さらに上記起泡をさらに促進するために、攪拌中のスラリーに空気や、窒素、アルゴン等の不活性ガスを注入するのが好ましい。

【0029】

攪拌時間は攪拌力に依存するが、一般的には1～30分間程度で良い。また気泡を微細かつ均一化させるとともに安定化させるために、比較的低温で起泡を行うのが好ましく、具体的には約0～25℃、特に5～20℃の液温で行うのが好ましい。

## 【0030】

起泡したスラリーを内壁に可撓性耐水性膜を張った型に注型するのが好ましい。そうすると乾燥時のセラミックスの収縮に伴って膜が型から剥離するので、型と接する面でのセラミックスの崩れや内部での割れが起こらず、優れた乾燥体が得られる。

## 【0031】

## (3) ゲル化

攪拌により十分に起泡したスラリーを80℃以上～100℃未満に加熱すると、メチルセルロース等の水溶性高分子化合物の作用によりゲル化する。加熱温度が80℃未満であるとゲル化が不十分であり、また100℃以上であると水分が沸騰し、ゲル構造が破壊される。

## 【0032】

## (4) 乾燥

ゲルの乾燥は、水分が沸騰しない程度の高温（例えば80℃以上～100℃未満）に保持することにより行うのが好ましい。ゲルは乾燥によりほぼ等方的に収縮するとともに、気泡に変化は起こらないため、割れ等を生ずることなく、微細かつ均一な球形のマクロポアを有する強度の高い乾燥体（グリーンブロック）となる。

## 【0033】

## (5) 加工

グリーンブロックに含有される水溶性高分子化合物はバインダーとして作用するので、ハンドリングできる機械的強度を有する。従って仮焼成を行うことなく、乾燥体のまま切削加工することができる。

## 【0034】

## (6) 脱脂

必要に応じて、所定の形状に加工したグリーンブロックから水溶性高分子化合物及び非イオン系界面活性剤を含有除去するために、脱脂処理を行う。脱脂処理は300 ～900 ℃に加熱することにより行うことができる。

## 【 0 0 3 5 】

## (7) 焼結

グリーンブロックを1000～1250℃で2～10時間焼結する。焼結温度が1000℃未満であると、十分な強度を有する多孔質ハイドロキシアパタイトが得られず、また1250℃超であるとハイドロキシアパタイトは磷酸三カルシウムと酸化カルシウムに分解してしまう。焼結時間は焼結温度に応じて適宜設定すれば良い。なお脱脂工程を省略する場合には、焼結温度に達するまで徐々に昇温することにより脱脂を兼ねることができる。例えば、室温から約10～100 ℃／時の昇温速度で約600 ℃まで昇温し、次に約50～200 ℃／時の昇温速度で焼結温度まで昇温し、この温度で保持するのが好ましい。焼結完了後は徐冷する。

## 【 0 0 3 6 】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 7 】

実施例 1

細長い形状の一次粒子（平均径：長径78nm、短径23nm）からなるハイドロキシアパタイトの球形粉体（平均粒径：10 μ m）120 重量部と、メチルセルロース（和光純薬工業（株）製、2 重量％水溶液として20℃で測定した粘度：4000cps）の1 重量％水溶液320 重量部と、脂肪酸アルカノールアミド系界面活性剤（N,N-ジメチルドデシルアミノオキサイド，「AROMOX」，ライオン（株）製）10重量部（固形分基準）とを配合した。得られたスラリーをホモジナイザー（エスエムテ-（株）製，PA92）に投入した。スラリー温度を8℃に保ちながら、スラリーを60W／Lの攪拌力（攪拌時の実際の出力）で5分間強く攪拌し、起泡させた。

## 【 0 0 3 8 】

得られた気泡含有スラリーを型に注入し、83℃に2時間加熱して、ゲル化させ

た。得られたゲルを83℃に保持することにより完全に乾燥し、グリーンブロックを得た。

#### 【 0 0 3 9 】

グリーンブロックを30mm×15mm×10mmの形状に加工した後、大気中で室温から50℃/時の昇温速度で600℃まで昇温し、次に100℃/時の昇温速度で1200℃まで昇温し、この温度で4時間焼成した後、50℃/時の降温速度で600℃まで冷まし、この温度に4時間保持した後、100℃/時の降温速度で室温まで冷却した。この焼結工程により多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。

#### 【 0 0 4 0 】

得られた焼結体の気孔率を測定した。測定結果を出発原料組成とともに表1に示す。また得られた多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体の走査顕微鏡写真(60倍)を図1に示す。図1から明らかなように、多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体中の気孔はサイズが揃っており、大部分が50～500 μmの粒径範囲内にあることが分かる。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 実施例 2

ホモジナイザーの容器底部からパイプにより窒素ガスを吹き込みながら攪拌して起泡させた以外実施例1と同じ条件で、スラリーの攪拌を行い、起泡させた。次いで実施例1と同様にして注型、ゲル化、乾燥、加工及び焼結を行い、多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。得られた焼結体の気孔率を測定した。測定結果を出発原料組成とともに表1に示す。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 比較例 1

予め20℃に保ったメチルセルロース1重量%水溶液240重量部に、実施例1と同じハイドロキシアパタイト粉体140重量部を添加し、得られたスラリーをKENMIXミキサー(攪拌時の実際の出力:5.5 W/L, (株)愛工舎製作所製)により15分間攪拌し、起泡させた。次いで実施例1と同様にして注型、ゲル化、乾燥、加工及び焼結を行い、多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。得られた焼結体の気孔率を測定した。測定結果を出発原料組成とともに表1に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

| 例 No. | 組成 (重量部)  |                  |              | 気孔率<br>(%) |
|-------|-----------|------------------|--------------|------------|
|       | H A 粉体(*) | メチルセロース<br>1%水溶液 | 界面活性剤        |            |
| 実施例 1 | 120       | 320              | AROMOX<br>10 | 85.6       |
| 実施例 2 | 120       | 320              | AROMOX<br>10 | 93.2       |
| 比較例 1 | 140       | 240              | —            | 70.3       |

注 \* : ハイドロキシアパタイト粉体。

【 0 0 4 4 】

表 1 から明らかなように、スラリーに非イオン系界面活性剤を添加するとともに、強攪拌の条件で起泡した実施例 1 及び 2 の多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体は、界面活性剤を添加せずに 5.5 W/L と低い攪拌力で起泡させた比較例 1 のものと比較して、気孔率が非常に高い。また攪拌起泡時に窒素ガスを吹き込んだ実施例 2 の多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体は実施例 1 のものと比較して更に高い気孔率を有していた。

【 0 0 4 5 】

実施例 3, 4

攪拌装置として HM10 (エスエムテール (株) 製ホモジナイザー) を使用し、表 2 に示す組成のスラリーを同じく表 2 に示す条件で攪拌起泡し、その後は実施例 1 と同じ条件で多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。なお表中実際の出力は攪拌起泡した時の攪拌力に相当する。得られた焼結体の気孔率を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

比較例 2

界面活性剤を添加せず、かつ攪拌装置として KENMIX ミキサーを使用し、表 2 に示す組成のスラリーを同じく表 2 に示す条件で攪拌起泡し、その後は実施例 1 と同じ条件で多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。得られた焼結体の



気孔率を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

| 項目         | 実施例 3            | 実施例 4            | 比較例 2            |
|------------|------------------|------------------|------------------|
| 対水比 1% 水溶液 | 4000 g           | 2000 g           | 1975 g           |
| H A 粉体(*)  | 1600 g           | 800 g            | 850 g            |
| 界面活性剤      | AROMOX<br>40 g   | AROMOX<br>20 g   | -                |
| 攪拌装置       | HM10             | HM10             | KEMMIX           |
| 攪拌回転数      | 3000 rpm         | 4000 rpm         | 150 rpm          |
| 攪拌時間       | 10 分             | 10 分             | 10 分             |
| 攪拌装置の最大出力  | 750 W<br>188 W/L | 750 W<br>375 W/L | 650 W<br>329 W/L |
| 実際の出力      | 62.5W/L          | 166.7W/L         | 5.5W/L           |
| 気孔率        | 80.3%            | 86.2%            | 40.0%            |

【 0 0 4 8 】

表 2 から明らかなように、本発明の条件を満たす実施例 3 及び 4 の多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体は 80% 以上の気孔率を有するが、そうでない比較例 2 は 40% と低い。

【 0 0 4 9 】

#### 実施例 5

実施例 1 と同じハイドロキシアパタイトの球形粉体 120 重量部と、実施例 1 と同じメチルセルロースの 1 重量% 水溶液 240 重量部と、表 3 に示す各種の界面活性剤 2.4 重量部（固形分基準）とを配合した。得られたスラリーをホモジナイザー（エスエムテー（株）製，PA92）に投入した。実施例 1 と同じ条件で攪拌起泡した後、やはり実施例 1 と同じ条件で注型、ゲル化、乾燥、加工及び焼結を行い、多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体を作製した。得られた焼結体の気孔率を測定した。測定結果を表 4 に示す。

【0050】

【表3】

## 界面活性剤

| 化合物名                      | 商品名              | 種類    | 起泡性 <sup>(1)</sup> | 残留物 <sup>(2)</sup> | 製造元         |
|---------------------------|------------------|-------|--------------------|--------------------|-------------|
| N,N-ジメチルドデシル<br>アミノオキサイド  | AROMOX           | 非イオン系 | ◎                  | ○                  | ライオン        |
| ポリオキシエチレンオク<br>チルフェニルエーテル | Triton X100      | 非イオン系 | ○                  | ○                  | 和光純薬        |
| ラウリル硫酸トリエタ<br>ノールアミン      | TEALS            | 非イオン系 | ◎                  | ×                  | 日光ケミ<br>カルズ |
| ポリオキシエチレンラウ<br>リルアミン      | POELA            | 非イオン系 | ○                  | ○                  | 日光ケミ<br>カルズ |
| ポリオキシエチレンアル<br>キルカルボン酸    | EMULGEN<br>LS110 | アニオン系 | ○                  | ○                  | 花王          |
| ポリオキシエチレンアル<br>キルカルボン酸    | EMULGEN<br>420   | アニオン系 | ○                  | ○                  | 花王          |

【0051】

注(1) ◎：起泡性は非常に良好。

○：起泡性は良好。

×：起泡せず。

(2) ○：焼結後金属イオン及び硫酸基のいずれも残留なし（C，H，O，N  
等の熱分解性成分のみ残留）。

×：焼結後金属イオン及び／又は硫酸基が残留。

【0052】

【表 4】

| 界面活性剤         |       | 気孔率  |
|---------------|-------|------|
| 商品名           | 種類    |      |
| AROMOX        | 非イオン系 | 91.0 |
| Triton X100   | 非イオン系 | 88.2 |
| TEALS         | 非イオン系 | 85.6 |
| POELA         | 非イオン系 | 80.7 |
| EMULGEN LS110 | アニオン系 | 73.9 |
| EMULGEN 420   | アニオン系 | 63.0 |

## 【 0 0 5 3 】

表 4 から明らかなように、非イオン系界面活性剤を添加したスラリーからなる多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体は 80% 以上と高い気孔率を有するが、アニオン系界面活性剤を添加したスラリーからなる多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体は低い気孔率を有する。また非イオン系界面活性剤として TEALS（ラウリル硫酸トリエタノールアミン）を使用した場合、起泡性は非常に良好であったが、硫酸基が残留した。

## 【 0 0 5 4 】

## 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体は、従来技術では不可能なレベルの気孔率を有するので、優れた生体親和性を有し、生体材料として有用である。また優れた機械的強度及び切削性を有するので、液体クロマトグラフィー用充填剤、触媒担体、各種の電気・電子材料、原子炉材料、セラミック発熱体等にも有用である。

## 【 0 0 5 5 】

このような多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を製造する本発明の方法は、セラミックス粉体と水溶性高分子化合物との極めて粘調なスラリーに非

イオン系界面活性剤を添加するとともに、スラリーを著しく強く攪拌するものであり、微細で均一な気泡を有する高気孔率の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を効率よく製造することができる。本発明の方法によれば、乾燥の際の収縮がほぼ等方的に進行するため、乾燥工程で割れ等を生じることなく、容易に多孔質リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を製造することができる。

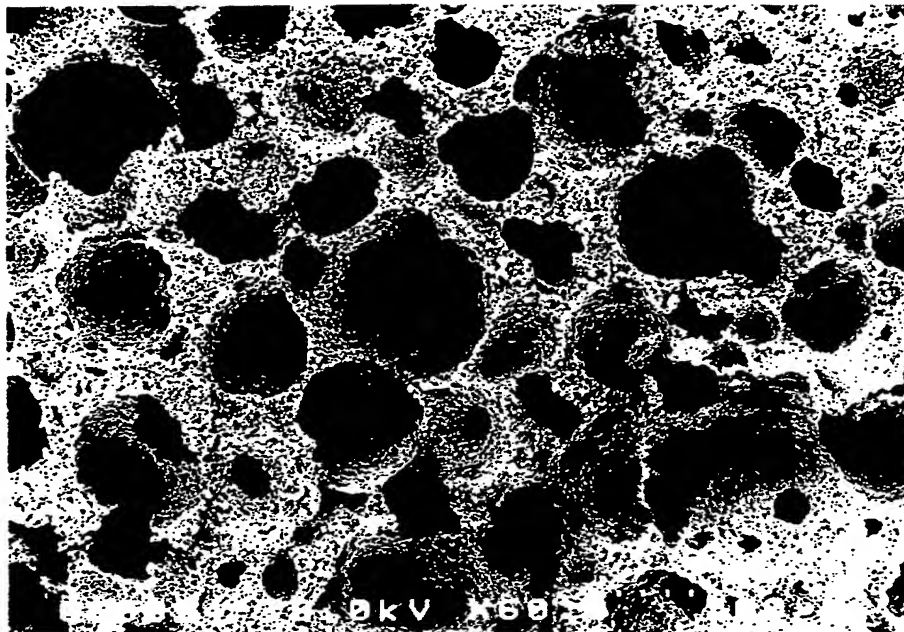
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体の走査顕微鏡写真（60 倍）である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術では得られない高気孔率の多孔質リン酸カルシウム系セラミックス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 気孔率が80%以上の多孔質リン酸カルシウム系セラミックスは、(1) リン酸カルシウム系セラミックス粉体と、水溶性高分子化合物と、非イオン系界面活性剤とを含有するスラリーを作製し、(2) 前記スラリーを50W/L以上の攪拌力により強く攪拌することにより起泡させ、(3) 加熱によりゲル化させ、(4) 乾燥後に焼結することにより製造する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000527]

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月10日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 |
| 氏 名      | 旭光学工業株式会社         |